

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068360

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2001-259329

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 29.08.2001

(72)Inventor : KIZU KENICHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery which secures enough safety and indicates better cycle characteristics and low temperature/rate characteristics.

SOLUTION: An active material for a negative electrode comprises mesocarbon fiber, and electrolytic solution used includes phenylethylene carbonate and vinylene carbonate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68360

(P2003-68360A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーム(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 10/40 | | H 0 1 M 10/40 | A 5 H 0 2 9 |
| 4/02 | | 4/02 | D 5 H 0 5 0 |
| 4/58 | | 4/58 | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-259329 (P2001-259329)

(22) 出願日 平成13年8月29日 (2001.8.29)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 木津 賢一

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AK03 AL06

AL07 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 EJ04 EJ12 HJ01

5H050 AA06 AA07 AA15 BA17 CA08

CB07 CB08 FA16 HA01

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性が十分に確保され、しかも、良好なサイクル特性および低温／レート特性を示すリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 負極活物質がメソカーボンファイバからなり、かつ、フェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートを含む電解液を用いる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質がメソカーボンファイバからなり、かつ、フェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートを含む電解液を用いてなるリチウム二次電池。

【請求項2】 電解液中のフェニルエチレンカーボネートの量が0.1～5重量%、ビニレンカーボネートの量が0.1～5重量%である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 フェニルエチレンカーボネートとビニレンカーボネートの量比（フェニルエチレンカーボネート：ビニレンカーボネート）が1：5～5：1（重量比）である請求項2記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池に関し、特に、安全性が十分に確保され、しかも、サイクル特性および低温でのレート特性が良好なリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近時、リチウム二次電池では、高容量化やハイレート化に伴って電池内を流れる電流が大きくなり、ショートした時の安全性の確保が困難になってきている。すなわち、ショートには、電池の端子部分に金属部材が触れる等したときに起こる外部ショートと、電池製造時の異物混入によって電池内の正極と負極が接触したり、また、電池が機械に挟まれたり、高所から落下した時に電池が変形し、それによって電池内の正極と負極が接触して起こる内部ショートとがあるが、外部ショートにおいては通常端子部に設けられている安全機構（電流遮断機構）が作動するが、内部ショートでは安全機構（電流遮断機構）は作動しない。このため、電池の安全性の確保には、内部ショートによる異常反応（電池の破裂、発火につながる異常反応）を防止することが特に重要であり、そのために、例えば、電極（特に正極）における、活物質の種類、量、粒径等を調整することで対応している。しかし、近時の電池の高容量化やハイレート化に伴って電池内を流れる電流が大きくなり、かかる異常反応を防止することが困難になってきている。

【0003】 また、電極における活物質の種類、量、粒径等の調整により電池の安全性を向上させた場合、電池のサイクル特性や低温でのレート特性（以下、低温／レート特性ともいう）が低下する場合がある。ここでいう、低温でのレート特性の低下とは、低温で放電したときに放電開始直後に電圧が急激に落ち込む現象である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑み、安全性が十分に確保され、しかも、良好なサイクル特性および低温／レート特性を示すリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意研究した結果、電解液にフェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートを添加し、かつ、負極活物質としてメソカーボンファイバを使用することによって、上記目的を達成できることを見出した。

【0006】 すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

（1）負極活物質がメソカーボンファイバからなり、かつ、フェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートを含む電解液を用いてなるリチウム二次電池。

（2）電解液中のフェニルエチレンカーボネートの量が0.1～5重量%、ビニレンカーボネートの量が0.1～5重量%である上記（1）記載のリチウム二次電池。

（3）フェニルエチレンカーボネートとビニレンカーボネートの量比（フェニルエチレンカーボネート：ビニレンカーボネート）が1：5～5：1（重量比）である上記（2）記載のリチウム二次電池。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明のリチウム二次電池は、負極活物質がメソカーボンファイバからなり、かつ、フェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートを含む電解液を用いたことが特徴である。ここで「メソカーボンファイバ」とは、メソフェーズピッチから作製した黒鉛化炭素繊維を意味する。

【0008】 かかる本発明の構成によって、十分に安全性を確保でき、しかも、良好なサイクル特性および低温／レート特性を示すリチウム二次電池を実現できることは、本発明等の多くの実験によって見出された。

【0009】 後述の実施例および比較例から分かるように、負極活物質にメソカーボンファイバを使用し、電解液にフェニルエチレンカーボネートのみを添加した場合は、電池の安全性および低温／レート特性は向上するが、サイクル特性は大きく低下し（比較例1）、負極活物質にメソカーボンファイバを使用し、電解液にビニレンカーボネートのみを添加した場合は、サイクル特性は大きく向上し、電池の安全性も向上するが、低温／レート特性は大きく低下してしまう（比較例2）。これらに対し、負極活物質にメソカーボンファイバを使用し、電解液にフェニルエチレンカーボネートとビニレンカーボネートの両方を添加した場合、安全性が大きく向上し、低温／レート特性およびサイクル特性も良化する（すなわち、十分に安全性が確保され、かつ、良好なサイクル特性および低温／レート特性を示す電池を実現できる）

（実施例1～3）。すなわち、本発明のリチウム二次電池では、負極活物質にメソカーボンファイバを使用することで、電解液にフェニルエチレンカーボネートを添加することによる効果と、電解液にビニレンカーボネートを添加することによる効果とが互いに大きく打ち消し合

(3)

3

うことなく引き出され、それによって、安全性が大きく向上し、サイクル特性および低温／レート特性も良好な電池が得られる。なお、電解液にフェニルエチレンカーボネートとビニレンカーボネートの両方を添加しても、負極活物質にメソカーボンファイバ以外のものを使用した場合、電池の安全性およびサイクル特性が低下し、十分な安全性と、良好なサイクル特性および低温／レート特性を示す電池を達成できない（比較例3）。また、本発明のリチウム二次電池（実施例1～3）は、過充電による電池内部の温度上昇（電池の暴走（破裂）につながる可能性がある温度上昇）を抑制できる効果も得られ、より安全性が向上する。

【0010】リチウム二次電池における負極は、一般に、集電体上に、炭素材料からなる活物質と結着剤（高分子材料）との合材からなる層（以下、活物質層ともいう）を設けて構成されるが、本発明のリチウム二次電池の負極も、同様であり、従来から行われている常法によって作製される。すなわち、活物質（メソカーボンファイバ）及び結着剤を含むスラリーを調製し、該スラリーを集電体上に塗工、乾燥することによって製造される。なお、必要に応じて乾燥後の塗膜に圧延処理を施してもよい。

【0011】本発明で負極物質として使用するメソカーボンファイバは、例えば、以下の方法で製造される。最初に、石油ピッチ、コールタールピッチなどのピッチ類、特に、メソフェーズの含有量が70体積%以上のメソフェーズピッチを溶融ブロー法により長さ200～300μm程度の繊維に紡糸する。次に、この繊維を800～1500℃で炭素化し、ついで所望の大きさの平均繊維長および平均繊維径が得られるように粉碎する。続いて、この粉碎された繊維を2500～3200℃、好ましくは2800～3200℃で加熱して黒鉛化することでメソフェーズ系黒鉛化炭素繊維が得られる。

【0012】本発明において、メソカーボンファイバは、活物質層におけるその充填密度の調整の点から、平均繊維径（繊維の太さ）が2～20μmの範囲にあるものが好ましく、7～13μmの範囲にあるものが特に好ましい。また、充填密度向上と不可逆容量の低減の点から、アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）が1～5の範囲にあるものが好ましく、3～5の範囲にあるものが特に好ましい。

【0013】かかるメソカーボンファイバの大きさ（繊維径、繊維長）の測定は、電子顕微鏡を利用して行うことができる。すなわち、視野に繊維が20本以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影し、写真に写った各繊維の繊維径および繊維長をノギス等で測定することで行うことができる。なお、繊維長の測定は、繊維が直線状の場合であれば、一端と他端との最短距離を測定することにより行えば良い。但し、繊維がカール等している場合であれば、繊維上に最も互いに離れる任意の二

4

点を取り、この二点間の距離を測定し、これを繊維長とすれば良い。平均繊維径および平均繊維長さは測定個数の個数平均値として算出する。

【0014】また、メソカーボンファイバは、電池の低温／レート特性と安全性のバランスの点から、比表面積が0.2～2m²/gの範囲のものをを用いるのが好ましく、0.5～1.5m²/gの範囲にあるものが特に好ましい。かかる比表面積は、「粉体の材料化学」〔荒井康夫著、初版第9刷、培風館（東京）発行、1995年〕の第178頁～第184頁に記載された吸着法のうち、窒素を吸着体とする気相吸着法（一点法）により行うことができる。このような窒素を吸着体とする気相吸着法を応用した該比表面積の測定は、たとえば比表面積計モノソープ（クアンタクロム社製）などを用いて行うことができる。

【0015】結着剤には、従来からリチウム二次電池の負極の活物質層に使用されている結着剤、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素樹脂、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体（EPDM）、スチレン－ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の高分子材料が使用される。

【0016】活物質層における活物質の量（集電体の片面当たりの活物質の存在量）は、通常、1～50mg/cm²、好ましくは5～20mg/cm²である。1mg/cm²よりも少ないと、集電体の体積に対して活物質の量が少なくなるので、十分な容量を確保することが困難となり、50mg/cm²より多くなると、電解液が電極（活物質層）の内部まで浸透しにくくなり、低温／レート特性が低下する傾向となる。また、活物質層における活物質と結着剤の割合（活物質：結着剤）は、通常、80：20～98：2（重量比）、好ましくは90：10～97：3（重量比）である。

【0017】集電体としては、銅、ニッケル、銀、ステンレスといった導電性金属の箔や穴あき箔、エキスパンドメタルなど挙げられる。なお、箔や穴あき箔の場合は、その厚みは5～100μm程度、好ましくは8～50μm程度であり、エキスパンドメタルの場合は、その厚みは20～300μm程度、好ましくは25～100μm程度である。

【0018】本発明のリチウム二次電池で使用する電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ－ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の種々の溶媒を挙げることができ、これらは1種または2種以上を混合して使用することができる。特に、エチレンカーボネート4

(4)

5

～20体積%（好ましくは6～18体積%）と、プロピレンカーボネート3～17体積%（好ましくは5～15体積%）と、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種25～50体積%（好ましくは30～35体積%）と、ジメチルカーボネート40～60体積%（好ましくは45～55体積%）との混合溶媒を用いるのが好ましい。当該混合溶媒を用いることで、粘度が低く、しかも、低温で凝固しにくい電解液を構成することができ、本発明が目的とする低温ノレート特性の向上により好ましい結果を与える。

【0019】エチレンカーボネートの混合比が4体積%未満であるとリチウム塩の解離が起こりにくく、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくなく、20体積%を越えると電解液の粘度が高くなって、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくない。また、プロピレンカーボネートの混合比が3体積%未満であると、リチウム塩の解離が起こりにくく、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくなく、17体積%を越えると電解液の粘度が高くなって、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくない。また、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種の混合比が25体積%未満であると、低温下で電解液が凍結しやすく、リチウムイオンの移動が阻害される虞があるため、好ましくなく、50体積%を越えると電解液の粘度が高くなって、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくない。ジメチルカーボネートの混合比が40体積%未満であると、電解液の粘度が高くなり、イオン伝導度が低下する傾向となるため、好ましくなく、60体積%を越えると低温下で電解液が凍結しやすく、リチウムイオンの移動が阻害される虞があり、好ましくない。

【0020】電解液に溶解させるリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などが挙げられる。これらのうち一種のみを用いても良いし、二種以上を用いても良いが、解離定数が大きく、熱安定性が高く、又毒性が少ない点から、少なくとも LiPF_6 を使用するのが好ましい。電解液に溶解させるリチウム塩を増加させることは、常温以上においては、限界電流密度を増加させる点から有効といえる。しかし、低温下では、塩の解離に限界がある。そのため、リチウム塩を増量しても電荷を運ぶのに有効なリチウム塩の増加は望めず、逆に、電解液の粘度を増加させ、リチウムイオンの拡散速度を遅くしてしまい、結果、低温特性を低下させてしまう。従って、リチウム塩の濃度は0.5モル/L～1.5モル/L、好ましくは0.7モル/L～1.2モル/Lとなるように電解液を調製するのがよい。

【0021】本発明ではかかる電解液にフェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートを添加する

6

が、フェニルエチレンカーボネートの量は電解液中0.1～5重量%が好ましく、特に好ましくは0.5～2重量%である。また、ビニレンカーボネートの量は電解液中0.1～5重量%が好ましく、特に好ましくは0.5～2重量%である。フェニルエチレンカーボネートの量が5重量%を超えて多くなると、サイクル特性が低下する傾向となり、0.1重量%未満では低温ノレート特性および安全性が低下する傾向となる。また、ビニレンカーボネートの量が5重量%を超えて多くなると、低温ノレート特性が低下する傾向となり、0.1重量%未満ではサイクル特性および安全性（特に過充電時の安全性）が低下する傾向となる。

【0022】また、フェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートは上記の添加量の範囲内で、かつ、両者の量比（フェニルエチレンカーボネート：ビニレンカーボネート）が1：5～5：1（重量比）の範囲内にあるのが好ましい。この範囲内であれば、両者を添加することによる効果がより顕著に現れる。

【0023】本発明のリチウム二次電池において、正極は特に限定されず、従来から使用されているリチウム二次電池用の正極を制限でなく使用できる。該正極は、従来と同様に、集電体上に、活物質、導電材および結着剤を含む合材の層（以下、活物質層ともいう）を形成して構成される。活物質としては、公知のリチウム二次電池の正極用の活物質として使用されている各種材料を使用でき、特に限定されないが、サイクル特性、安全性、容量、放電電圧の点からは、 LiCoO_2 や、式： $\text{LiACo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ で示されるLi-Co系複合酸化物の粒状物が好ましい。後者の式： $\text{LiACo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ において、式中Aは0.05～1.5（好ましくは0.1～1.1）、Xは0.01～0.5（好ましくは0.02～0.2）、MeはZr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ni、B、Al、Ge、Pb、SnおよびSbから選ばれる1種または2種以上の元素である。なお、Meが2種以上の元素である場合、Xは2種以上の元素の合計量である。

【0024】また、上記Li-Co系複合酸化物の粒状物は、安全性等の点から平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、また、正極の電気抵抗の点（電池の単位体積当りのエネルギー密度を低下させる点）から平均粒径が $25\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0025】上記Li-Co系複合酸化物の粒状物の平均粒径は、以下の方法で測定される。最初に、測定対象となる粒状物を、水やエタノールなどの有機液体に投入し、35kHz～40kHz程度の超音波を付与して約2分間分散処理を行う。なお、測定対象となる粒状物の量は、分散処理後の分散液のレーザ透過率（入射光量に対する出力光量の比）が70%～95%となる量とする。次に、この分散液をマイクロトラック粒度分析計にかけ、レーザ光の散乱により個々の粒状物の粒径（D

(5)

7

1、D2、D3・・・)、および各粒径毎の存在個数(N1、N2、N3・・・)を計測する。マイクロトラック粒度分析計では、観測された散乱強度分布に最も近い理論強度になる球形粒子群の粒径分布を算出している。即ち、粒子は、レーザー光の照射によって得られる投影像と同面積の断面円を持つ球体と想定され、この断面円の直径(球相当径)が粒径として計測される。平均粒径(μm)は、上記で得られた個々の粒子の粒径(D)と各粒径毎の存在個数(N)とから、下記の式(1)を用いて算出される。

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = (\sum ND^3 / \sum N)^{1/3} \quad (1)$$

【0026】結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)等が挙げられる。

【0027】導電材としては、黒鉛類(天然および/または人造)や導電性カーボンブラック等の公知のリチウム二次電池の正極用の導電材として使用されている粒状の炭素材料が使用される。

【0028】活物質層における結着剤および導電材の配合割合は、活物質、結着剤および導電材の配合量の合計量を100重量部とした場合、結着剤の量は1重量部～10重量部程度(好ましくは2重量部～5重量部程度)、導電材の量は3重量部～15重量部程度(好ましくは4重量部～10重量部)とするのが一般的である。

【0029】集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンといった導電性金属で形成された箔や穴あき箔、エキスパンドメタルなどが挙げられる。なお、集電体が箔や穴あき箔の場合は、その厚みは通常10～100 μm 程度であり、好ましくは15～50 μm 程度である。集電体がエキスパンドメタルの場合は、その厚みは通常25～300 μm 程度、好ましくは30～150 μm 程度である。

【0030】正極における活物質層は、従来から行われている常法によって作製される。すなわち、活物質、導電材および結着剤を含むスラリーを調製し、該スラリーを集電体の表面に塗工、乾燥することによって製造される。なお、必要に応じて乾燥後の塗膜に圧延処理を施してもよい。

【0031】セパレータには、ポリオレフィンセパレータ等の従来からリチウム二次電池で使用されている公知のセパレータが使用される。ここで、セパレータは多孔質状のものでも、実質的に孔形成を行っていない中実のセパレータでもよい。また、ポリオレフィンセパレータはポリエチレン層単体やポリプロピレン層単体でもよいが、ポリエチレン層とポリプロピレン層とを積層したタイプが好ましい。より好適な態様は、ポリエチレン層とポリプロピレン層の積層タイプであって、多孔質のものである。

【0032】本発明において、電池の形態は特に限定さ

8

れない。従来からリチウム二次電池で使用されている公知のものを使用でき、例えば、Fe、Fe(Niメッキ)、SUS、アルミ、アルミ合金等の金属からなる円筒缶、角筒缶、ボタン状缶等や、ラミネートフィルム等のシート状の外装材が使用される。ラミネートフィルムとしては、銅、アルミニウム等の金属箔の少なくとも片面にポリエステル、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂ラミネート層が形成されたものが好ましい。

【0033】

10 【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0034】実施例1

〔負極〕活物質としてのメソカーボンファイバ(平均繊維径:9 μm 、アスペクト比:3.8、比表面積:1.2 m^2/g)100重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン8重量部と、分散溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドン80重量部とを混合してスラリー化し、このスラリーを集電体となる幅57mm、長さ600mmの銅箔の両面に塗工、乾燥し、さらに圧延処理を行って、負極全体の厚みが156 μm となるように活物質層(合材層)を形成し、負極を完成させた。活物質層(合材層)の充填密度(合材の単位体積当たりの重量)は1.4 g/cm^3 であった。

【0035】〔正極〕活物質としての平均粒径19 μm のLiCoO₂100重量部と、導電材としてのケッチェンブラック1重量部および塊状黒鉛3重量部の混合物と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン3重量部と、分散溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドン50重量部とを混練(混合)してスラリー化し、このスラリーを集電体となる幅55mm、長さ550mmのアルミニウム箔の両面上に塗工、乾燥し、さらに圧延処理を行って、正極全体の厚みが150 μm となるように活物質層(合材層)を形成し、正極を完成させた。

【0036】〔リチウム二次電池の組立〕エチレンカーボネート10体積%と、プロピレンカーボネート10体積%と、エチルメチルカーボネート30体積%と、ジメチルカーボネート50体積%とからなる混合溶媒に、リチウム塩の濃度が1モル/LとなるようにLiPF₆を溶解させた電解液に、さらにフェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートを添加し、フェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートをそれぞれ1重量%含む電解液を調製した。そして、正極と負極とを、多孔質のポリエチレン-ポリプロピレン複合セパレータを介して捲回し、これを円筒型の電池缶(外径18mm、内径17.5mm、高さ650mm)に収容し、この後、上記調製した電解液を正極と負極との間

【0037】実施例2

50 電解液中のフェニルエチレンカーボネートおよびビニレ

(6)

9

ンカーボネートの量を1.5重量%と0.5重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして、電池を作製した。

【0038】実施例3

電解液中のフェニルエチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートの量を0.5重量%と1.5重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして、電池を作製した。

【0039】比較例1

電解液にフェニルエチレンカーボネート(1重量%)のみを添加し、ビニレンカーボネートは添加せず、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0040】比較例2

電解液にビニレンカーボネート(1重量%)のみを添加し、フェニルエチレンカーボネートは添加せず、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0041】比較例3

負極の活物質にメソカーボンファイバの代わりにマイクロトラック粒度分析計で測定した平均粒径が $20\mu\text{m}$ の塊状(粒状)黒鉛100重量部を使用した以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0042】比較例4

電解液にフェニルエチレンカーボネートもビニレンカーボネートも添加せず、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0043】以上実施例1～3および比較例1～4で作製したリチウム二次電池につき、以下の測定と評価試験を行った。

【0044】〔釘刺し試験〕該試験は内部ショートが発生時の異常反応抑制能をみる模擬試験である。20℃の*30

10

*環境下で、定電流一定電圧充電(1800mA、4.3V、2.5時間)後、釘を電池缶の側面中央に突き刺し、破裂、発煙または発火が生じるかを観察する。試験は10本の電池について行い、破裂、発煙または発火が起こった電池の本数を全本数(10)で割り、その発生率を求めた。

【0045】〔過充電試験〕20℃の環境下で、定電流一定電圧充電(1800mA、4.2V、2.5時間)し、引き続いて定電流一定電圧充電(3600mA、1.2V、3時間)を行ったときの最高到達温度を測定した。

【0046】〔低温特性〕20℃の環境で定電流一定電圧充電(1800mA、4.2V、2.5時間)後、-20℃で定電流放電(1800mA、カットオフ電圧:2.5V)を行い、電圧変化を記録する。記録した電圧を縦軸に、放電開始からの時間を横軸にして、グラフを作成した後、放電開始直後に見られる極小値を読み取り、落ち込み電圧とする。この落ち込みで電圧が高いほど、電圧の落ち込みが小さく、好ましい。

【0047】〔サイクル特性〕定電流一定電圧充電(1800mA、4.2V、2.5時間)後、30分の休止をはさんで、定電流放電(1800mA、カットオフ電圧:2.5V)を行い、再び30分休止する。以上を1サイクルとして200サイクル繰り返したとき、1サイクル目の容量に対する200サイクル目の容量(容量維持率)を測定する。

【0048】以上の試験結果が以下の表1である。

【0049】

〔表1〕

| | 組み合わせ/配合 | 低温(-20℃) 落ち込み電圧 (V) | サイクル 容量維持率 (%) | 釘刺し試験 破裂又は発煙 の発生率(%) | 過充電 最高温度 (℃) |
|------|-------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------|
| 実施例1 | PhEC(1%)+VC(1%)+MCF | 3.19 | 85 | 0 | 99 |
| 実施例2 | PhEC(1.5%)+VC(0.5%)+MCF | 3.22 | 84 | 0 | 97 |
| 実施例3 | PhEC(0.5%)+VC(1.5%)+MCF | 3.19 | 88 | 0 | 94 |
| 比較例1 | PhEC(1%)+MCF | 3.21 | 77 | 0 | 115 |
| 比較例2 | VC(1%)+MCF | 3.11 | 91 | 20 | 97 |
| 比較例3 | PhEC(1%)+VC(1%)+塊状黒鉛 | 3.19 | 74 | 50 | 118 |
| 比較例4 | 添加剤なし+MCF | 3.17 | 84 | 30 | 114 |

PhEC: フェニルエチレンカーボネート、VC: ビニレンカーボネート、MCF: メソカーボンファイバ

【0050】

〔発明の効果〕以上の説明により明らかなように、本発明によれば、安全性が十分に確保され、しかも、良好な

サイクル特性および低温/レート特性を示すリチウム二次電池を得ることができる。